REC'D 16 DEC 2004

WIPO

PCT

#### 許 庁 $\exists$ JAPAN PATENT OFFICE

25.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

3月11日 2004年

出

特願2004-069498

Application Number: [ST. 10/C]:

[JP2004-069498]

出 人 Applicant(s):

東洋ゴム工業株式会社

2004年12月

PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 【書類名】 特許願 【整理番号】 P04050TB 【あて先】 特許庁長官殿 C08G 18/00 【国際特許分類】 【発明者】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所 【住所又は居所】 内 下村 哲生 【氏名】 【発明者】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所 【住所又は居所】 内 中森 雅彦 【氏名】 【発明者】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所 【住所又は居所】 内 山田 孝敏 【氏名】 【発明者】 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式 【住所又は居所】 会社内 小川 一幸 【氏名】 【発明者】 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式 【住所又は居所】 会社内 数野 淳 【氏名】 【発明者】 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式 【住所又は居所】 会社内 【氏名】 渡邊 公浩 【特許出願人】 【識別番号】 000003160 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 【住所又は居所】 東洋紡績株式会社 【氏名又は名称】 【特許出願人】 【識別番号】 000003148 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 【住所又は居所】 東洋ゴム工業株式会社 【氏名又は名称】 【代理人】 【識別番号】 100092266 【弁理士】 【氏名又は名称】 鈴木 崇生 06-6838-0505 【電話番号】 【選任した代理人】 【識別番号】 100104422 【弁理士】 【氏名又は名称】 梶崎 弘一

【電話番号】

06-6838-0505

```
【選任した代理人】
  【識別番号】
              100105717
  【弁理士】
  【氏名又は名称】
              尾崎 雄三
  【電話番号】
              06-6838-0505
【選任した代理人】
   【識別番号】
               100104101
   【弁理士】
  【氏名又は名称】
               谷口 俊彦
               06-6838-0505
   【電話番号】
【先の出願に基づく優先権主張】
               特願2003-64653
   【出願番号】
               平成15年 3月11日
   【出願日】
【手数料の表示】
   【予納台帳番号】
               074403
   【納付金額】
               21,000円
【提出物件の目録】
   【物件名】
               特許請求の範囲 1
   【物件名】
               明細書 1
   【物件名】
               図面 1
   【物件名】
               要約書 1
```

【包括委任状番号】 【包括委任状番号】 9811811

9816329

# 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

ケミカルメカニカルポリッシングに用いられ、研磨領域および光透過領域を有する研磨パッドであって、前記光透過領域は、厚さが $0.5\sim4$  mmであり、かつ波長 $500\sim70$ 0 n mの全領域における光透過率が80%以上であり、さらに $pH4のH_2O_2$ 水溶液に24時間浸漬した後の測定波長 $\lambda$ における光透過率 $T_1(\%)$ と、浸漬前の測定波長 $\lambda$ における光透過率 $T_0(\%)$ との差である $\Delta T(\Delta T=T_0-T_1)(\%)が、測定波長<math>400\sim700$  n mの全範囲内で10(%) 以内であることを特徴とする研磨パッド。

## 【請求項2】

前記光透過領域は、浸漬前において、下記式で表される測定波長400~700nmでの 光透過率の変化率が50(%)以下である請求項1記載の研磨パッド。

変化率 (%) =  $\{(400 \sim 700 \text{ nm} \text{ k}) \times 100 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm} \times 10000 \text{ nm$ 

## 【請求項3】

前記光透過領域は、浸漬前において、測定波長400nmにおける光透過率が20%以上である請求項1又は2記載の研磨パッド。

#### 【請求項4】

前記光透過領域は、浸漬前において、測定波長500~700nmにおける各光透過率の差が5(%)以内である請求項1~3のいずれかに記載の研磨パッド。

#### 【請求項5】

前記光透過領域の形成材料が、無発泡体である請求項1~4のいずれかに記載の研磨パッド。

## 【請求項6】

前記研磨領域の形成材料が、微細発泡体である請求項1~5のいずれかに記載の研磨パッド。

#### 【請求項7】

前記光透過領域は、研磨側表面に研磨液を保持・更新する凹凸構造を有しない請求項1~6のいずれかに記載の研磨パッド。

#### 【請求項8】

前記研磨領域は、研磨側表面に溝が設けられている請求項 $1\sim7$ のいずれかに記載の研磨パッド。

#### 【請求項9】

請求項1~8のいずれかに記載の研磨パッドを用いて半導体ウエハの表面を研磨する工程を含む半導体デバイスの製造方法。

# 【書類名】明細書

【発明の名称】研磨パッドおよび半導体デバイスの製造方法

## 【技術分野】

# $[0\ 0\ 0\ 1]$

本発明は、ウエハ表面の凹凸をケミカルメカニカルポリシング(CMP)で平坦化する際に使用される研磨パッドに関し、詳しくは、酸性スラリーを使用するCMPにおいて、研磨状況等を光学的手段により検知するための窓を有する研磨パッド、及び該研磨パッドを用いた半導体デバイスの製造方法に関する。

## 【背景技術】

# [0002]

半導体装置を製造する際には、ウエハ表面に導電性膜を形成し、フォトリソグラフィー、エッチング等をすることにより配線層を形成する形成する工程や、配線層の上に層間絶縁膜を形成する工程等が行われ、これらの工程によってウエハ表面に金属等の導電体や絶縁体からなる凹凸が生じる。近年、半導体集積回路の高密度化を目的として配線の微細化や多層配線化が進んでいるが、これに伴い、ウエハ表面の凹凸を平坦化する技術が重要となってきた。

#### [0003]

ウエハ表面の凹凸を平坦化する方法としては、一般的にCMP法が採用されている。CMPは、ウエハの被研磨面を研磨パッドの研磨面に押し付けた状態で、砥粒が分散されたスラリー状の研磨剤(以下、スラリーともいう)を用いて研磨する技術である。

#### [0004]

CMPで一般的に使用する研磨装置は、例えば図1に示すように、研磨パッド1を支持する研磨定盤2と、被研磨対象物(ウエハ)4を支持する支持台5(ポリシングヘッド)とウエハの均一加圧を行うためのバッキング材と、研磨剤の供給機構を備えている。研磨パッド1は、例えば、両面テープで貼り付けることにより、研磨定盤2に装着される。研磨定盤2と支持台5とは、それぞれに支持された研磨パッド1と被研磨対象物4が対向するように配置され、それぞれに回転軸6、7を備えている。また、支持台5には、被研磨対象物4を研磨パッド1に押し付けるための加圧機構が設けてある。

#### [0005]

このようなCMPを行う上で、ウエハ表面平坦度の判定の問題がある。すなわち、希望の表面特性や平面状態に到達した時点を検知する必要がある。従来、酸化膜の膜厚や研磨速度等に関しては、テストウエハを定期的に処理し、結果を確認してから製品となるウエハを研磨処理することが行われてきた。

#### [0006]

しかし、この方法では、テストウエハを処理する時間とコストが無駄になり、また、あらかじめ加工が全く施されていないテストウエハと製品ウエハでは、CMP特有のローディング効果により、研磨結果が異なり、製品ウエハを実際に加工してみないと、加工結果の正確な予想が困難である。

#### [0007]

そのため、最近では上記の問題点を解消するために、CMPプロセス時に、その場で、 希望の表面特性や厚さが得られた時点を検出できる方法が望まれている。このような検知 については、様々な方法が用いられている。

# [0008]

従来、提案されている検知手段としては、

- (1) ウエハとパッド間の摩擦係数をウエハ保持ヘッドや定盤の回転トルクの変化として 検出するトルク検出法(特許文献1)
- (2) ウエハ上に残る絶縁膜の厚さを検出する静電容量法(特許文献2)
- (3) 回転定盤内にレーザー光による膜厚モニター機構を組み込んだ光学的方法(特許文献3、特許文献4)
- (4) ヘッドあるいはスピンドルに取り付けた振動や加速センサーから得る周波数スペク

トルを解析する振動解析方法

- (5) ヘッド内に内蔵した差動トランス応用検出法
- (6) ウエハと研磨パッドとの摩擦熱やスラリーと被研磨対象物との反応熱を赤外線放射 温度計で計測する方法(特許文献 5)
- (7) 超音波の伝播時間を測定することにより被研磨対象物の厚みを測定する方法(特許 文献6、特許文献7)
- (8) ウエハ表面の金属膜のシート抵抗を計測する方法(特許文献8)

などが挙げられる。現在、(1)の方法が多く用いられているが、測定精度や非接触測定における空間分解能の点から(3)の方法が主流となりつつある。

#### [0009]

(3)の方法である光学的検知手段とは、具体的には光ビームを窓(光透過領域)を通して研磨パッド越しにウエハに照射して、その反射によって発生する干渉信号をモニターすることによって研磨の終点を検知する方法である。

## [0010]

現在、光ビームとしては、600 n m付近の波長光を持つHe-Ne レーザー光や380~800 n mに波長光を持つハロゲンランプを使用した白色光が一般的に用いられている。

# [0011]

このような方法により、ウエハ表面層の厚さの変化をモニターして、表面凹凸の近似的な深さを知ることによって終点が決定される。このような厚さの変化が凹凸の深さに等しくなった時点で、CMPプロセスを終了させる。また、このような光学的手段による研磨の終点検知法およびその方法に用いられる研磨パッドについては、様々なものが提案されてきた。

## [0012]

例えば、固体で均質な 190 n mから 350 n n mの波長光を透過する透明なポリマーシートを少なくとも一部分に有する研磨パッドが開示されている(特許文献 9、特許文献 13)。また、段付の透明プラグが挿入された研磨パッドが開示されている(特許文献 3)。また、ポリシング面と同一面である透明プラグを有する研磨パッドが開示されている(特許文献 10)。さらに、透光性部材が非水溶性マトリックス材と、該非水溶性マトリックス材中に分散された水溶性粒子とを含有してなり、400~800 n mの光線透過率が 10. 1%以上である研磨パッドが開示されている(特許文献 <math>11、特許文献 12)。いずれも終点検知用の窓として用いることが開示されている。

【特許文献1】米国特許第5069002号明細書

【特許文献2】米国特許第5081421号明細書

【特許文献3】特開平9-7985号公報

【特許文献4】特開平9-36072号公報

【特許文献5】米国特許第5196353号明細書

【特許文献6】特開昭55-106769号公報

【特許文献7】特開平7-135190号公報

【特許文献8】米国特許第5559428号明細書

【特許文献9】特表平11-512977号公報

【特許文献10】特開平10-83977号公報

【特許文献11】特開2002-324769号公報

【特許文献12】特開2002-324770号公報

【特許文献13】特開2003-48151号公報

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### [0013]

前記のように、光ビームとしてはHe-Neレーザー光やハロゲンランプを使用した白色光などが用いられているが、白色光を用いた場合には、さまざまな波長光をウエハ上に

あてることができ、多くのウエハ表面のプロファイルが得られるという利点がある。この 白色光を光ビームとして用いる場合には、広い波長範囲で検出精度を高める必要がある。

# [0.014]

また今後、半導体製造における高集積化・超小型化において、集積回路の配線幅はます ます小さくなっていくことが予想され、その際には高精度の光学的終点検知が必要となる が、従来の終点検知用の窓は広い波長範囲で十分満足できるほどの精度を有していない。 特に、研磨パッドの使用開始時にはある程度満足できる検出精度が得られても、酸性研磨 スラリーを使用して研磨した場合には、光透過領域が徐々に白濁や劣化して終点検知精度 が低下してくるという問題があった。そのため、従来の窓は、使用開始から使用終了時ま での長期にわたり高精度の光学的終点検知を維持し続けることはできなかった。

## [0015]

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、酸性スラリーを用いて研磨 を行う場合でも、使用開始から使用終了時までの長期にわたり高精度の光学的終点検知を 維持し続けることができる研磨パッド、及び該研磨パッドを用いた半導体デバイスの製造 方法を提供することを目的とする。

# 【課題を解決するための手段】

## [0016]

本発明者は、上述のような現状に鑑み鋭意研究を重ねた結果、研磨パッド用の光透過領 域として、下記の光透過領域を用いることにより、上記課題を解決できることを見出した

#### [0017]

すなわち、本発明は、ケミカルメカニカルポリッシングに用いられ、研磨領域および光 透過領域を有する研磨パッドであって、前記光透過領域は、厚さが0.5~4mmであり 、かつ波長500~700nmの全領域における光透過率が80%以上であり、さらにp H 4 の H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> 水溶液に 2 4 時間浸漬した後の測定波長λにおける光透過率 T<sub>1</sub> (%) と、 浸漬前の測定波長 $\lambda$ における光透過率 $T_0$ (%)との差である $\Delta$ T( $\Delta$  $T=T_0-T_1$ )( %) が、測定波長400~700 n m の全範囲内で10(%) 以内であることを特徴とす る研磨パッド、に関する。

#### $[0\ 0\ 1\ 8]$

研磨パッドの光透過領域を通過する光の強度の減衰が少ないほど研磨終点の検出精や膜 厚の測定精度を高めることができる。そのため、使用する測定光の波長における光透過率 の度合いは、研磨終点の検出精度や膜厚の測定精度を決定づけるため重要となる。本発明 の光透過領域は、特に短波長側での光透過率の減衰が小さく、広い波長範囲で検出精度を 高く維持することが可能である。

#### [0019]

上記のように一般的に用いられている研磨装置は、500~700nm付近に発信波長 を持つレーザーを用いているため、該波長領域での光透過率が80%以上であれば高い反 射光が得られ、終点検出精度や膜厚検出精度を向上させることができる。該波長領域での 光透過率は90%以上であることが好ましく、さらに好ましくは95%以上である。光透 過率が80%未満の場合には、反射光が小さくなり終点検出精度や膜厚検出精度が低下す る。

#### [0020]

さらに本発明の光透過領域は、前記H2O2水溶液への浸漬前後の光透過率の差であるΔ T (%) [ΔT=(浸漬前の光透過率T<sub>0</sub>)-(浸漬後の光透過率T<sub>1</sub>)]が、測定波長4 00~700 nmの全範囲内で10(%)以内であり、耐酸性に優れるため、研磨時に使 用される酸性スラリーの繰り返し使用に十分耐えることができる。そのため、光透過領域 が徐々に白濁したり劣化することがなく、使用開始から使用終了時までの長期にわたり高 精度の光学的終点検知を維持し続けることができる。前記ΔT(%)は9(%)以内であ ることが好ましく、特に好ましくは5(%)以内である。 $\Delta T$ (%)が10(%)より大 きい場合には、酸性スラリーとの接触により光透過領域の透明性が徐々に低下してくるた め、長期にわたり高精度の光学的終点検知を維持し続けることができない。

## [0021]

前記光透過領域は、 $H_2O_2$ 水溶液浸漬前において、下記式で表される測定波長 $4OO\sim7OOnm$ での光透過率の変化率が5O(%)以下であることが好ましく、さらに好ましくは25(%)以下である。

# [0022]

変化率(%) =  $\{(4\ 0\ 0\sim7\ 0\ 0\ n\ m\ k)$ における最大光透過率  $-4\ 0\ 0\sim7\ 0\ 0\ n\ m\ k$  おける最小光透過率  $\}$  ×  $1\ 0\ 0$ 

光透過率の変化率が50(%)を超える場合には、短波長側での光透過領域を通過する 光の強度の減衰が大きくなり、干渉光の振幅が小さくなるため研磨終点検出精度や膜厚測 定精度が低下する傾向にある。

# [0023]

また、前記光透過領域は、 $H_2O_2$ 水溶液浸漬前において、測定波長400nmにおける光透過率が20%以上であることが好ましく、さらに好ましくは50%以上である。波長400nmにおける光透過率が20%以上であれば、400~700nm付近に発信波長を有するレーザーを用いることができ、より多くのウエハ表面のプロファイルが得られるため、研磨終点検出精度や膜厚測定精度をさらに高めることができる。

## [0024]

また、前記光透過領域は、 $H_2O_2$ 水溶液浸漬前において、測定波長 $500\sim700$  nm における各光透過率の差が5 (%) 以内であることが好ましく、さらに好ましくは3 (%) 以内である。各波長における光透過率の差が5 (%) 以内であれば、ウエハの膜厚を分光解析する場合に、ウエハ上へ一定の入射光を照射でき、正確な反射率を算出できるため検出精度を高めることができる。

## [0025]

なお、本発明における光透過領域の光透過率は、光透過領域の厚みが1mmの場合の値、又は1mmの厚みに換算した場合の値である。一般に、光透過率は、LambertーBeerの法則より、光透過領域の厚みによって変化する。厚みが大きいほど、光透過率は低下するため、厚みを一定にした時の光透過率を算出する必要がある。

#### [0 0 2 6]

本発明において、前記光透過領域の形成材料は無発泡体であることが好ましい。無発泡体であれば光の散乱を抑制することができるため、正確な反射率を検出することができ、研磨の光学終点の検出精度を高めることができる。

#### [0027]

また、前記光透過領域の研磨側表面に研磨液を保持・更新する凹凸構造を有しないことが好ましい。光透過領域の研磨側表面にマクロな表面凹凸があると、凹部に砥粒等の添加剤を含有したスラリーが溜まり、光の散乱・吸収が起こり、検出精度に影響を及ぼす傾向にある。さらに、光透過領域の他面側表面もマクロな表面凹凸を有しないことが好ましい。マクロな表面凹凸があると、光の散乱が起こりやすく、検出精度に影響を及ぼすおそれがあるからである。

#### [0028]

本発明においては、前記研磨領域の形成材料が、微細発泡体であることが好ましい。

#### [0029]

また、前記研磨領域の研磨側表面に溝が設けられていることが好ましい。

# [0030]

また、前記微細発泡体の平均気泡径は、 $70\mu$  m以下であることが好ましく、さらに好ましくは  $50\mu$  m以下である。平均気泡径が  $70\mu$  m以下であれば、プラナリティ(平坦性)が良好となる。

#### [0031]

また、前記微細発泡体の比重は、 $0.5\sim1.0~\rm g/c~m^3$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.7\sim0.9~\rm g/c~m^3$ である。比重が $0.5~\rm g/c~m^3$ 未満の場合、研

磨領域の表面の強度が低下し、被研磨対象物のプラナリティが低下し、また、 $1.0g/cm^3$ より大きい場合は、研磨領域表面の微細気泡の数が少なくなり、プラナリティは良好であるが、研磨速度が小さくなる傾向にある。

## [0032]

また、前記微細発泡体の硬度は、アスカーD硬度で $35\sim65$ 度であることが好ましく、さらに好ましくは $35\sim60$ 度である。アスカーD硬度が35度未満の場合には、被研磨対象物のプラナリティが低下し、65度より大きい場合には、プラナリティは良好であるが、被研磨対象物のユニフォーミティ(均一性)が低下する傾向にある。

## [0033]

また、前記微細発泡体の圧縮率は、 $0.5\sim5.0$ %であることが好ましく、さらに好ましくは $0.5\sim3.0$ %である。圧縮率が前記範囲内にあれば十分にプラナリティとユニフォーミティを両立させることが可能となる。なお、圧縮率は下記式により算出される値である。

# [0034]

圧縮率  $(\%) = \{ (T1-T2) / T1 \} \times 100$ 

T 1:微細発泡体に無負荷状態から 3 0 K P a (3 0 0 g / c  $m^2$ ) の応力の負荷を 6 0 秒間保持した時の微細発泡体の厚み

T2:T1の状態から180KPa (1800g/ c  $\mathrm{m}^2$ )の応力の負荷を60秒間保持した時の微細発泡体の厚み

また、前記微細発泡体の圧縮回復率は、 $50\sim100$ %であることが好ましく、さらに好ましくは $60\sim100$ %である。50%未満の場合には、研磨中に繰り返しの荷重が研磨領域にかかるにつれて、研磨領域の厚みに大きな変化が現れ、研磨特性の安定性が低下する傾向にある。なお、圧縮回復率は下記式により算出される値である。

## [0035]

圧縮回復率  $(\%) = \{ (T3-T2) / (T1-T2) \} \times 100$ 

T 1: 微細発泡体に無負荷状態から  $3.0~\mathrm{KPa}$  ( $3.0~\mathrm{0~g/c~m^2}$ ) の応力の負荷を 6.0 秒間保持した時の微細発泡体の厚み

T 2:T 1 の状態から 1 8 0 K Pa (1 8 0 0 g / c  $\mathrm{m}^2$ )の応力の負荷を 6 0 秒間保持した時の微細発泡体の厚み

T3:T2の状態から無負荷状態で 60 秒間保持し、その後、 30 K Pa ( 300 g / c  $m^2$ )の応力の負荷を 60 秒間保持した時の微細発泡体の厚み

また、前記微細発泡体の40℃、1Hzにおける貯蔵弾性率が、150MPa以上であることが好ましく、さらに好ましくは250MPa以上である。貯蔵弾性率が150MPa未満の場合には、研磨領域の表面の強度が低下し、被研磨対象物のプラナリティが低下する傾向にある。なお、貯蔵弾性率とは、微細発泡体に動的粘弾性測定装置で引っ張り試験用治具を用い、正弦波振動を加え測定した弾性率をいう。

#### [0036]

また、本発明は、前記記載の研磨パッドを用いて半導体ウエハの表面を研磨する工程を含む半導体デバイスの製造方法、に関する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### [0037]

本発明の研磨パッドは、研磨領域および光透過領域を少なくとも有する。

#### [0038]

光透過領域は、厚さが $0.5\sim4$  mmであり、かつ波長 $500\sim700$  n mの全領域における光透過率が80%以上であり、さらに $pH4のH_2O_2$ 水溶液に24 時間浸漬した後の測定波長 $\lambda$  における光透過率 $T_1(\%)$  と、浸漬前の測定波長 $\lambda$  における光透過率 $T_0(\%)$  との差である $\Delta T(\%)$  が、測定波長 $400\sim700$  n mの全範囲内で10(%) 以内であることが必要である。

# [0039]

前記光透過領域の形成材料は、前記特性を発現する材料であれば特に制限されないが、

例えば、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ハロゲン系樹脂(ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなど)、ポリスチレン、オレフィン系樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレンなど)、及びエポキシ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## [0040]

前記光透過領域の波長500~700nmの全領域における光透過率を80%以上にする手段としては、前記各樹脂の構造として、波長500~700nmの光に対して吸収帯をもつ骨格をなくすこと、または要求される光透過性を損なわない程度に配合することが好ましい。また、各樹脂中の分子鎖方向への電子の流れである共鳴の長さを低減させることも一つの手段である。なぜなら、樹脂を構成する各モノマーの骨格が上記波長領域で大きな吸収を持っていなくても、各モノマーが重合することで、分子鎖方向への電子の流れである共鳴構造が発達すると、樹脂の光吸収帯が長波長側にシフトしやすくなると考えられるからである。そのため、共鳴構造を切断する骨格を分子内に挿入することなどが好まし手段である。さらに、分子間の電荷移動を低減させることも一つである。そのため、屈曲性のある高分子鎖、バルキーな官能基を持った高分子鎖、又は電子吸引性や電子供与性の高い骨格を多く含まない高分子鎖等からなる樹脂を用いることが好ましい。

# [0041]

また、pH4のH2O2水溶液への浸漬前後の光透過率の変化を少なくする手段としては、酸性水溶液に対する光透過領域に用いる材料の耐久性を高める方法が考えられる。酸性水溶液に対する耐久性の低い材料を用いた場合、材料表面から劣化が進行し、光透過率を低下させることになる。

## [0042]

なお、研磨領域に用いられる形成材料や研磨領域の物性に類似する材料を用いることが 好ましい。特に、研磨中のドレッシング痕による光透過領域の光散乱を抑制できる耐摩耗 性の高いポリウレタン樹脂が望ましい。

#### [0043]

前記ポリウレタン樹脂は、有機イソシアネート、ポリオール(高分子量ポリオール、低 分子量ポリオール)、及び鎖延長剤からなるものである。

# [0044]

有機イソシアネートとしては、2,4ートルエンジイソシアネート、2,6ートルエンジイソシアネート、2,2'ージフェニルメタンジイソシアネート、2,4'ージフェニルメタンジイソシアネート、1,5ーナフタレンジイソシアネート、pーフェニレンジイソシアネート、mーフェニレンジイソシアネート、pーキシリレンジイソシアネート、mーキシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4ーシクロヘキサンジイソシアネート、4,4'ージシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

# [0045]

有機イソシアネートとしては、上記ジイソシアネート化合物の他に、3官能以上の多官能ポリイソシアネート化合物も使用可能である。多官能のイソシアネート化合物としては、デスモジュールーN(バイエル社製)やデュラネート(旭化成工業社製)など、一連のジイソシアネートアダクト体化合物が市販されている。これら3官能以上のポリイソシアネート化合物は、単独で使用するとプレポリマー合成に際して、ゲル化しやすいため、ジイソシアネート化合物に添加して使用することが好ましい。

## [0046]

高分子量ポリオールとしては、ポリテトラメチレンエーテルグリコールに代表されるポリエーテルポリオール、ポリブチレンアジペートに代表されるポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカプロラクトンのようなポリエステルグリコールとアルキレンカーボネートとの反応物などで例示されるポリエステルポリカーボネートポリ

オール、エチレンカーボネートを多価アルコールと反応させ、次いで得られた反応混合物を有機ジカルボン酸と反応させたポリエステルポリカーボネートポリオール、及びポリヒドキシル化合物とアリールカーボネートとのエステル交換反応により得られるポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。特に、酸性水溶液に対する耐久性を向上させるために、ポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオールなどを用いることが好ましい。メチレン鎖の短いグリコールアジペート系を使用する場合には、芳香族系の酸と共重合することが好ましい。また、光透過率を向上させるために、長い共鳴構造を持たない高分子量ポリオールや、電子吸引性・電子供与性の高い骨格構造をあまり持たない高分子量ポリオールを用いることが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### [0047]

また、ポリオールとして上述した高分子量ポリオールの他に、エチレングリコール、1, 2 ープロピレングリコール、1, 3 ープロピレングリコール、1, 4 ーブタンジオール、1, 6 ーヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4 ーシクロヘキサンジメタノール、3 ーメチルー1, 5 ーペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4 ービス(2 ーヒドロキシエトキシ)ベンゼン等の低分子量ポリオールを併用してもよい。

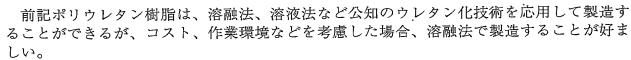
# [0048]

鎖延長剤としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プ ロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチ ルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジ オール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ビス(2-ヒドロキ シエトキシ)ベンゼン等の低分子量ポリオール類、あるいは2,4-トルエンジアミン、 2, 6-トルエンジアミン、3,5-ジエチル-2,4-トルエンジアミン、4,4'-ジーsecーブチルージアミノジフェニルメタン、4, 4' ージアミノジフェニルメタン 、3, 3' -ジクロロー4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、2, 2', 3, 3' -テ トラクロロー4, 4'ージアミノジフェニルメタン、4, 4'ージアミノー3, 3'ージ エチルー5, 5'ージメチルジフェニルメタン、3, 3'ージエチルー4, 4'ージアミ ノジフェニルメタン、4,4'ーメチレンービスーメチルアンスラニレート、4,4'ー メチレン-ビスーアンスラニリックアシッド、4, 4' -ジアミノジフェニルスルフォン 、 $\mathrm{N}$ , $\mathrm{N}$ 'ージーsecーブチルー $\mathrm{p}$ ーフェニレンジアミン、 $\mathrm{4}$ , $\mathrm{4}$ 'ーメチレンービス (3-クロロ-2, 6-ジエチルアミン)、3, 3'ージクロロ-4, 4'ージアミノー 5, 5, -ジエチルジフェニルメタン、1, 2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン 、トリメチレングリコールージーp-アミノベンゾエート、3,5-ビス(メチルチオ) -2,4-トルエンジアミン等に例示されるポリアミン類を挙げることができる。これら は1種で用いても、2種以上を混合しても差し支えない。ただし、ポリアミン類について は自身が着色していたり、これらを用いてなる樹脂が着色する場合も多いため、物性や光 透過性を損なわない程度に配合することが好ましい。また、芳香族炭化水素基を有する化 合物を用いると短波長側での光透過率が低下する傾向にあるため、このような化合物を用 いないことが特に好ましい。また、ハロゲン基やチオ基などの電子供与性基又は電子吸引 性基が芳香環等に結合している化合物は、光透過率が低下する傾向にあるため、このよう な化合物を用いないことが特に好ましい。ただし、要求される光透過性を損なわない程度 に配合してもよい。

# [0049]

前記ポリウレタン樹脂における有機イソシアネート、ポリオール、及び鎖延長剤の比は、各々の分子量やこれらから製造される光透過領域の所望物性などにより適宜変更できる。光透過領域が前記特性を得るためには、ポリオールと鎖延長剤の合計官能基(水酸基+アミノ基)数に対する有機イソシアネートのイソシアネート基数が $0.95\sim1.15$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.99\sim1.10$ である。

[0050]



## [0051]

前記ポリウレタン樹脂の重合手順としては、プレポリマー法、ワンショット法のどちらでも可能であるが、事前に有機イソシアネートとポリオールからイソシアネート末端プレポリマーを合成しておき、これに鎖延長剤を反応させるプレポリマー法が好ましい。なお、有機イソシアネートとポリオールから製造されるイソシアネート末端プレポリマーが市販されているが、本発明に適合するものであれば、それらを用いて、プレポリマー法によりポリウレタン樹脂を合成することも可能である。

# [0052]

光透過領域の作製方法は特に制限されず、公知の方法により作製できる。例えば、前記方法により製造したポリウレタン樹脂のブロックをバンドソー方式やカンナ方式のスライサーを用いて所定厚みにする方法、所定厚みのキャビティーを持った金型に樹脂を流し込み硬化させる方法、コーティング技術やシート成形技術を用いた方法などが挙げられる。なお、光透過領域に気泡がある場合には、光の散乱により反射光の減衰が大きくなり研磨終点検出精度や膜厚測定精度が低下する傾向にある。したがって、このような気泡を除去するために前記材料を混合する前に10Torr以下に減圧することにより材料中に含まれる気体を十分に除去することが好ましい。また、混合後の撹拌工程においては気泡が混入しないように、通常用いられる撹拌翼式ミキサーの場合には、回転数100rpm以下で撹拌することが好ましい。また、撹拌工程においても減圧下で行うことが好ましい。さらに、自転公転式混合機は、高回転でも気泡が混入しにくいため、該混合機を用いて撹拌、脱泡を行うことも好ましい方法である。

# [0053]

光透過領域の形状、大きさは特に制限されるものではないが、研磨領域の開口部と同様 の形状、大きさにすることが好ましい。

# [0054]

光透過領域の厚さは $0.5\sim4\,\mathrm{mm}$ であり、好ましくは $0.6\sim3.5\,\mathrm{mm}$ である。光透過領域は、研磨領域の厚みと同一厚さ、又はそれ以下にすることが好ましい。光透過領域が研磨領域より厚い場合には、研磨中に突き出た部分によりウエハを傷つけるおそれがある。一方、薄すぎる場合には耐久性が不十分になる。

#### [0055]

また、光透過領域の厚みのバラツキは、 $100\mu$ m以下であることが好ましく、さらに好ましくは $50\mu$ m以下である。厚みのバラツキが $100\mu$ mを越える場合には、大きなうねりを持ったものとなり、ウエハに対する接触状態が異なる部分が発生するため研磨特性に影響を及ぼす傾向にある。

#### [0056]

厚みのバラツキを抑える方法としては、所定厚みにしたシート表面をバフィングする方法が挙げられる。バフィングは、粒度などが異なる研磨シートを用いて段階的に行うことが好ましい。なお、光透過領域をバフィングする場合には、表面粗さは小さければ小さい程良い。表面粗さが大きい場合には、光透過領域表面で入射光が乱反射するため光透過率が下がり、検出精度が低下する傾向にある。

#### [0057]

研磨領域の形成材料は、研磨層の材料として通常用いられるものであれば特に制限なく使用できるが、本発明においては微細発泡体を用いることが好ましい。微細発泡体とすることにより表面にある気泡部分にスラリーを保持することができ、研磨速度を大きくすることができる。

#### [0058]

研磨領域の形成材料としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ハロゲン系樹脂(ポリ塩化ビニル、ポ

リテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなど)、ポリスチレン、オレフィン系 樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレンなど)、エポキシ樹脂、及び感光性樹脂などが挙げ られる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお、研磨領域の 形成材料は、光透過領域と同組成でも異なる組成であってもよいが、光透過領域に用いら れる

形成材料と同種の材料を用いることが好ましい。

## [0059]

ポリウレタン樹脂は耐摩耗性に優れ、原料組成を種々変えることにより所望の物性を有するポリマーを容易に得ることができるため、研磨領域の形成材料として特に好ましい材料である。

#### [0060]

前記ポリウレタン樹脂は、有機イソシアネート、ポリオール(高分子量ポリオール、低分子量ポリオール)、鎖延長剤からなるものである。

## [0061]

使用する有機イソシアネートは特に制限されず、例えば、前記有機イソシアネートが挙 げられる。

#### [0062]

使用する高分子量ポリオールは特に制限されず、例えば、前記高分子量ポリオールが挙げられる。なお、これら高分子量ポリオールの数平均分子量は、特に限定されるものではないが、得られるポリウレタンの弾性特性等の観点から500~2000であることが好ましい。数平均分子量が500未満であると、これを用いたポリウレタンは十分な弾性特性を有さず、脆いポリマーとなる。そのためこのポリウレタンから製造される研磨パッドは硬くなりすぎ、ウエハ表面のスクラッチの原因となる。また、摩耗しやすくなるため、パッド寿命の観点からも好ましくない。一方、数平均分子量が2000を超えると、これを用いたポリウレタンは軟らかくなりすぎるため、このポリウレタンから製造される研磨パッドは平坦化特性に劣る傾向にある。

#### [0063]

また、ポリオールとしては、高分子量ポリオールの他に、前記低分子量ポリオールを併 用することもできる。

#### [0064]

また、ポリオール中の高分子量ポリオールと低分子量ポリオールの比は、これらから製造される研磨領域に要求される特性により決められる。

#### [0065]

鎖延長剤としては、4, 4, 4, -メチレンビス(0-クロロアニリン)、2, 6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、4, 4, 4, -メチレンビス(2, 3-ジクロロアニリン)等に例示されるポリアミン類、あるいは、上述した低分子量ポリオールを挙げることができる。これらは1種で用いても、2種以上を併用してもよい。

#### [0066]

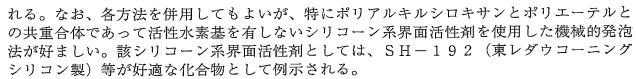
前記ポリウレタン樹脂における有機イソシアネート、ポリオール、及び鎖延長剤の比は、各々の分子量やこれらから製造される研磨領域の所望物性などにより種々変え得る。研磨特性に優れる研磨領域を得るためには、ポリオールと鎖延長剤の合計官能基(水酸基十アミノ基)数に対する有機イソシアネートのイソシアネート基数は $0.95\sim1.15$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.99\sim1.10$ である。

# [0067]

前記ポリウレタン樹脂は、前記方法と同様の方法により製造することができる。なお、必要に応じてポリウレタン樹脂に酸化防止剤等の安定剤、界面活性剤、滑剤、顔料、充填剤、帯電防止剤、その他の添加剤を添加してもよい。

#### [0068]

前記ポリウレタン樹脂を微細発泡させる方法は特に制限されないが、例えば中空ビーズを添加する方法、機械的発泡法、及び化学的発泡法等により発泡させる方法などが挙げら



## [0069]

研磨領域に用いられる独立気泡タイプのポリウレタン発泡体を製造する方法の例について以下に説明する。かかるポリウレタン発泡体の製造方法は、以下の工程を有する。

### [0070]

1) イソシアネート末端プレポリマーの気泡分散液を作製する撹拌工程

イソシアネート末端プレポリマーにシリコーン系界面活性剤を添加し、そして非反応性 気体と撹拌し、非反応性気体を微細気泡として分散させて気泡分散液とする。イソシアネ ート末端プレポリマーが常温で固体の場合には適宜の温度に予熱し、溶融して使用する。

#### [0071]

2) 硬化剤(鎖延長剤)混合工程

上記の気泡分散液に鎖延長剤を添加し、混合撹拌する。

#### [0072]

3) 硬化工程

鎖延長剤を混合したイソシアネート末端プレポリマーを注型し、加熱硬化させる。

#### [0073]

微細気泡を形成するために使用される非反応性気体としては、可燃性でないものが好ましく、具体的には窒素、酸素、炭酸ガス、ヘリウムやアルゴン等の希ガスやこれらの混合気体が例示され、乾燥して水分を除去した空気の使用がコスト的にも最も好ましい。

#### [0074]

非反応性気体を微細気泡状にしてシリコーン系界面活性剤を含むイソシアネート末端プレポリマーに分散させる撹拌装置としては、公知の撹拌装置を特に限定なく使用可能であり、具体的にはホモジナイザー、ディゾルバー、2軸遊星型ミキサー(プラネタリーミキサー)等が例示される。撹拌装置の撹拌翼の形状も特に限定されないが、ホイッパー型の撹拌翼の使用すると微細気泡が得られるため好ましい。

#### [0075]

なお、撹拌工程において気泡分散液を作成する撹拌と、混合工程における鎖延長剤を添加して混合する撹拌は、異なる撹拌装置を使用することも好ましい態様である。特に混合工程における撹拌は気泡を形成する撹拌でなくてもよく、大きな気泡を巻き込まない撹拌装置の使用が好ましい。このような撹拌装置としては、遊星型ミキサーが好適である。撹拌工程と混合工程の撹拌装置を同一の撹拌装置を使用しても支障はなく、必要に応じて撹拌翼の回転速度を調整する等の撹拌条件の調整を行って使用することも好適である。

#### [0076]

前記ポリウレタン微細発泡体の製造方法においては、気泡分散液を型に流し込んで流動しなくなるまで反応した発泡体を、加熱、ポストキュアすることは、発泡体の物理的特性を向上させる効果があり、極めて好適である。金型に気泡分散液を流し込んで直ちに加熱オーブン中に入れてポストキュアを行う条件としてもよく、そのような条件下でもすぐに反応成分に熱が伝達されないので、気泡径が大きくなることはない。硬化反応は、常圧で行うと気泡形状が安定するため好ましい。

#### [0077]

前記ポリウレタン樹脂の製造において、第3級アミン系、有機スズ系等の公知のポリウレタン反応を促進する触媒を使用してもかまわない。触媒の種類、添加量は、混合工程後、所定形状の型に流し込む流動時間を考慮して選択する。

#### [0078]

前記ポリウレタン発泡体の製造は、容器に各成分を計量して投入し、撹拌するバッチ方式であってもよく、また撹拌装置に各成分と非反応性気体を連続して供給して撹拌し、気泡分散液を送り出して成形品を製造する連続生産方式であってもよい。

## [0079]

研磨層となる研磨領域は、以上のようにして作製されたポリウレタン発泡体を、所定のサイズに裁断して製造される。

# [0080]

本発明の研磨領域は、ウエハと接触する研磨側表面に、スラリーを保持・更新するための溝が設けられていることが好ましい。研磨領域が微細発泡体により形成されている場合には研磨表面に多くの開口を有し、スラリーを保持する働きを持っているが、更なるスラリーの保持性とスラリーの更新を効率よく行うため、またウエハとの吸着によるウエハの破壊を防ぐためにも、研磨側表面に溝を有することが好ましい。溝は、スラリーを保持・更新する表面形状であれば特に限定されるものではなく、例えば、XY格子溝、同心円状溝、貫通孔、貫通していない穴、多角柱、円柱、螺旋状溝、偏心円状溝、放射状溝、及びこれらの溝を組み合わせたものが挙げられる。また、溝ピッチ、溝幅、溝深さ等も特に制限されず適宜選択して形成される。さらに、これらの溝は規則性のあるものが一般的であるが、スラリーの保持・更新性を望ましいものにするため、ある範囲ごとに溝ピッチ、溝幅、溝深さ等を変化させることも可能である。

## [0081]

前記溝の形成方法は特に限定されるものではないが、例えば、所定サイズのバイトのような治具を用い機械切削する方法、所定の表面形状を有した金型に樹脂を流しこみ硬化させる方法、所定の表面形状を有したプレス板で樹脂をプレスして形成する方法、フォトリソグラフィーを用いて形成する方法、印刷手法を用いて形成する方法、及び炭酸ガスレーザーなどを用いたレーザー光により形成する方法などが挙げられる。

## [0082]

研磨領域の厚みは特に限定されるものではないが、0.8~4mm程度である。前記厚みの研磨領域を作製する方法としては、前記微細発泡体のブロックをバンドソー方式やカンナ方式のスライサーを用いて所定厚みにする方法、所定厚みのキャビティーを持った金型に樹脂を流し込み硬化させる方法、及びコーティング技術やシート成形技術を用いた方法などが挙げられる。

#### [0083]

また、研磨領域の厚みのバラツキは、 $100\mu$  m以下であることが好ましく、特に $50\mu$  m以下であることが好ましい。厚みのバラツキが $100\mu$  mを越える場合には、研磨領域が大きなうねりを持ったものとなり、ウエハに対する接触状態が異なる部分ができ、研磨特性に悪影響を与える傾向にある。また、研磨領域の厚みのバラツキを解消するため、一般的には研磨初期に研磨領域の表面をダイヤモンド砥粒を電着、又は融着させたドレッサーを用いてドレッシングするが、上記範囲を超えたものは、ドレッシング時間が長くなり、生産効率を低下させることになる。また、厚みのバラツキを抑える方法としては、所定厚みにした研磨領域表面をバフィングする方法もある。バフィングする際には、粒度などが異なる研磨シートで段階的に行うことが好ましい。

# [0084]

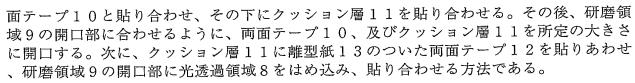
研磨領域および光透過領域を有する研磨パッドの作成方法は特に制限されず、種々の方法が考えられるが、具体的な例を以下に説明する。なお、下記具体例ではクッション層を設けた研磨パッドについて記載しているが、クッション層を設けない研磨パッドであってもよい。

#### [0085]

まず1つめの例は、図2に示すように、所定の大きさに開口した研磨領域9を両面テープ10と貼り合わせ、その下に研磨領域9の開口部に合わせるように、所定の大きさに開口したクッション層11を貼り合わせる。次に、クッション層11に離型紙13のついた両面テープ12を貼りあわせ、研磨領域9の開口部に光透過領域8をはめ込み、貼り合わせる方法である。

#### [0086]

2つめの具体例としては、図3に示すように、所定の大きさに開口した研磨領域9を両



## [0087]

3つめの具体例としては、図4に示すように、所定の大きさに開口した研磨領域9を両面テープ10と貼り合わせ、その下にクッション層11を貼り合わせる。次に、クッション層11の反対面に離型紙13のついた両面テープ12を貼りあわせ、その後、研磨領域9の開口部に合わせるように、両面テープ10から離型紙13まで所定の大きさに開口する。研磨領域9の開口部に光透過領域8をはめ込み、貼り合わせる方法である。なおこの場合、光透過領域8の反対側が開放された状態になり、埃等がたまる可能性があるため、それを塞ぐ部材14を取り付けることが好ましい。

## [0088]

4つめの具体例としては、図 5 に示すように、離型紙 1 3 のついた両面テープ 1 2 を貼り合わせたクッション層 1 1 を所定の大きさに開口する。次に所定の大きさに開口した研磨領域 9 を両面テープ 1 0 と貼り合わせ、これらを開口部が合うように貼りあわせる。そして研磨領域 9 の開口部に光透過領域 8 をはめ込み、貼り合わせる方法である。なおこの場合、研磨領域の反対側が開放された状態になり、埃等がたまる可能性があるため、それを塞ぐ部材 1 4 を取り付けることが好ましい。

## [0089]

前記研磨パッドの作成方法において、研磨領域やクッション層などを開口する手段は特に制限されるものではないが、例えば、切削能力をもつ治具をプレスして開口する方法、炭酸レーザーなどによるレーザーを利用する方法、及びバイトのような治具にて研削する方法などが挙げられる。なお、研磨領域の開口部の大きさ及び形状は特に制限されない。

## [0090]

前記クッション層は、研磨領域(研磨層)の特性を補うものである。クッション層は、CMPにおいて、トレードオフの関係にあるプラナリティとユニフォーミティの両者を両立させるために必要なものである。プラナリティとは、パターン形成時に発生する微小凹凸のあるウエハを研磨した時のパターン部の平坦性をいい、ユニフォーミティとは、ウエハ全体の均一性をいう。研磨層の特性によって、プラナリティを改善し、クッション層の特性によってユニフォーミティを改善することを行う。本発明の研磨パッドにおいては、クッション層は研磨層より柔らかいものを用いることが好ましい。

#### [0091]

前記クッション層の形成材料は特に制限されないが、例えば、ポリエステル不織布、ナイロン不織布、アクリル不織布などの繊維不織布、ポリウレタンを含浸したポリエステル不織布のような樹脂含浸不織布、ポリウレタンフォーム、ポリエチレンフォームなどの高分子樹脂発泡体、ブタジエンゴム、イソプレンゴムなどのゴム性樹脂、及び感光性樹脂などが挙げられる。

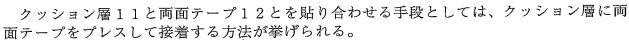
#### [0092]

研磨領域9に用いられる研磨層とクッション層11とを貼り合わせる手段としては、例 えば、研磨領域とクッション層を両面テープで挟み、プレスする方法が挙げられる。

#### [0093]

両面テープは、不織布やフィルム等の基材の両面に接着層を設けた一般的な構成を有するものである。クッション層へのスラリーの浸透等を防ぐことを考慮すると、基材にフィルムを用いることが好ましい。また、接着層の組成としては、例えば、ゴム系接着剤やアクリル系接着剤等が挙げられる。金属イオンの含有量を考慮すると、アクリル系接着剤は金属イオン含有量が少ないため好ましい。また、研磨領域とクッション層は組成が異なることもあるため、両面テープの各接着層の組成を異なるものとし、各層の接着力を適正化することも可能である。

#### [0094]



# [0095]

両面テープは、上述と同様に不織布やフィルム等の基材の両面に接着層を設けた一般的な構成を有するものである。研磨パッドの使用後に、プラテンから剥がすことを考慮すると、基材にフィルムを用いるとテープ残り等を解消することができるため好ましい。また、接着層の組成は、上述と同様である。

# [0096]

前記部材14は、開口部を塞ぐものであれば特に制限されるものではない。但し、研磨を行う際には、剥離可能なものでなければならない。

#### [0.097]

半導体デバイスは、前記研磨パッドを用いて半導体ウエハの表面を研磨する工程を経て製造される。半導体ウエハとは、一般にシリコンウエハ上に配線金属及び酸化膜を積層したものである。半導体ウエハの研磨方法、研磨装置は特に制限されず、例えば、図1に示すように研磨パッド1を支持する研磨定盤2と、半導体ウエハ4を支持する支持台5(ポリシングヘッド)とウエハへの均一加圧を行うためのバッキング材と、研磨剤3の供給機構を備えた研磨装置などを用いて行われる。研磨パッド1は、例えば、両面テープで貼り付けることにより、研磨定盤2に装着される。研磨定盤2と支持台5とは、それぞれに支持された研磨パッド1と半導体ウエハ4が対向するように配置され、それぞれに回転軸6、7を備えている。また、支持台5側には、半導体ウエハ4を研磨パッド1に押し付けるための加圧機構が設けてある。研磨に際しては、研磨定盤2と支持台5とを回転させつつ半導体ウエハ4を研磨パッド1に押し付け、酸性スラリーを供給しながら研磨を行う。酸性スラリーの流量、研磨荷重、研磨定盤回転数、及びウエハ回転数は特に制限されず、適 電調整して行う。

# [0098]

これにより半導体ウエハ4の表面の突出した部分が除去されて平坦状に研磨される。その後、ダイシング、ボンディング、パッケージング等することにより半導体デバイスが製造される。半導体デバイスは、演算処理装置やメモリー等に用いられる。

#### 【実施例】

# [0099]

以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。なお、実施例等 における評価項目は下記のようにして測定した。

#### [0100]

#### (浸漬前の光透過率の測定)

作製した光透過領域部材を  $2 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$  (厚み:任意)の大きさに切り出して光透過率測定用試料とした。分光光度計(日立製作所製、U-3210 Spectro Photometer)を用いて、測定波長域  $400\sim700$  nmで測定した。これらの光透過率の測定結果を Lambert-Beer の法則を用いて、厚み lmm の光透過率に換算した。

# [0101]

# (pH4のH2O2水溶液に24時間浸漬した後の光透過率の測定)

作製した光透過領域部材を  $2 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$  (厚み:任意)の大きさに切り出して光透過率測定用試料を得て、それを p H 4 に調整した H 2 O 2 水溶液(5 O m 1 、6 O  $\mathbb C$ )中に 2 4時間浸漬した。その後、試料を取り出し、表面の水溶液をふき取り、前記分光光度計を用いて、測定波長域 4 O 0  $\sim$  7 O O n m で測定した。これらの光透過率の測定結果を L a m b e r t - B e e r の法則を用いて、厚み 1 m m の光透過率に換算した。

#### [0102]

(浸漬前後の光透過率の差である AT(%)の算出)

pH4のH2O2水溶液に24時間浸漬した後の測定波長 $\lambda$ における光透過率 $T_1$ (%)と、浸漬前の測定波長 $\lambda$ における光透過率 $T_0$ (%)との差から $\Delta T$ (%)を算出した。

測定波長範囲は $400\sim700$ nmであり、測定波長 $\lambda$ として700、600、500、及び<math>400nmにおける各光透過率を用いて評価を行った。

△T (%) = (浸漬前の光透過率T₀) - (浸漬後の光透過率T₁)

# (平均気泡径測定)

厚み  $1 \, \text{mm}$ 程度になるべく薄くミクロトームカッターで平行に切り出した研磨領域を平均気泡径測定用試料とした。試料をスライドガラス上に固定し、画像処理装置(東洋紡績社製、 $I \, \text{mage} \, A \, \text{nalyzer} \, V \, 1 \, 0$ )を用いて、任意の  $0.2 \, \text{mm} \times 0.2 \, \text{m}$  m範囲の全気泡径を測定し、平均気泡径を算出した。

## [0103]

(比重測定)

JIS Z8807-1976 に準拠して行った。 $4cm\times8.5cm$ の短冊状(厚み:任意)に切り出した研磨領域を比重測定用試料とし、温度23℃±2℃、湿度50%±5%の環境で16 時間静置した。測定には比重計(ザルトリウス社製)を用い、比重を測定した。

#### [0104]

(アスカーD硬度測定)

JIS K6253-1997に準拠して行った。2cm×2cm(厚み:任意)の大きさに切り出した研磨領域を硬度測定用試料とし、温度23 $\mathbb{C}\pm2\mathbb{C}$ 、湿度50%±5%の環境で16時間静置した。測定時には、試料を重ね合わせ、厚み6mm以上とした。硬度計(高分子計器社製、アスカーD型硬度計)を用い、硬度を測定した。

### [0105]

(圧縮率および圧縮回復率測定)

直径 7 mmの円(厚み:任意)に切り出した研磨領域(研磨層)を圧縮率および圧縮回復率測定用試料とし、温度 2 3 ℃ ± 2 ℃、湿度 5 0 % ± 5 %の環境で 4 0 時間静置した。測定には熱分析測定器 TMA(SEIKO INSTRUMENTS製、SS6000)を用い、圧縮率と圧縮回復率を測定した。圧縮率と圧縮回復率の計算式を下記に示す。

#### [0106]

T 1:研磨層に無負荷状態から 3 0 K Pa ( 3 0 0 g / c  $\mathrm{m}^2$ )の応力の負荷を 6 0 秒間保持した時の研磨層厚み

T 2: T 1 の状態から 1 8 0 K P a (1 8 0 0 g / c  $\mathrm{m}^2$ ) の応力の負荷を 6 0 秒間保持した時の研磨層厚み

圧縮回復率 (%) = ↓(T3-T2) / (T1-T2) → ×100

T 1:研磨層に無負荷状態から 30 K P a (300 g / c  $m^2)$  の応力の負荷を 60 秒間 保持した時の研磨層厚み

T2:T1の状態から180KPa (1800g/cm²) の応力の負荷を60秒間保持 した時の研磨層厚み

T3:T2の状態から無負荷状態で60秒間保持し、その後、30 KPa (300 g/c  $m^2$ ) の応力の負荷を60秒間保持した時の研磨層厚み

# (貯蔵弾性率測定)

JIS K7198-1991に準拠して行った。3mm×40mmの短冊状(厚み:任意)に切り出した研磨領域を動的粘弾性測定用試料とし、23 $^{\circ}$ の環境条件で、シリカゲルを入れた容器内に4日間静置した。切り出した後の各シートの正確な幅および厚みの計測は、マイクロメータにて行った。測定には動的粘弾性スペクトロメーター(岩本製作所製、現アイエス技研)を用い、貯蔵弾性率E'を測定した。その際の測定条件を下記に示す。

# <測定条件>

測定温度 : 40℃

印加歪 : 0.03%

初期荷重 : 20g 周波数 : 1Hz

#### (膜厚検出評価A)

ウエハの膜厚の光学的検出評価Aは以下のような手法で行った。ウエハとして、8インチのシリコンウエハに熱酸化膜を $1\mu$  m製膜したものを用い、その上に、まず前記浸漬前の光透過領域(厚さ:1.25mm)を設置した。干渉式膜厚測定装置(大塚電子社製)を用い、波長領域 $400\sim700$  nmにおいて膜厚測定を数回行った。算出される膜厚結果、及び各波長での干渉光の山と谷の状況確認を行い、浸漬前の光透過領域の膜厚検出を以下のような基準で評価した。その後、前記浸漬後の光透過領域を設置し、同様の測定を行った。そして、浸漬前の結果と比較し、 $H_2O_2$ 水溶液浸漬前後での膜厚検出変化を以下のような基準で評価した。

#### 浸漬前評価

- ○:非常に再現性良く膜厚が測定されている。
- △:再現性良く膜厚が測定されている。
- ×:再現性が悪く、検出精度が不十分である。

## 浸漬前後評価

- ○:浸漬前後で再現性よく膜厚が測定されている。
- ×:浸漬前後で再現性が悪く、H2O2水溶液浸漬により膜厚検出精度が低下した。

## [0107]

## (膜厚検出評価B)

ウエハの膜厚の光学的検出評価Bは以下のような手法で行った。ウエハとして、8インチのシリコンウエハに熱酸化膜を $1\mu$ m製膜したものを用い、その上に、まず前記浸漬前の光透過領域(厚さ:1.25mm)を設置した。 $He-Ne\nu$ -ザーによる干渉式膜厚測定装置を用い、波長633nmにおいて膜厚測定を数回行った。算出される膜厚結果、及び各波長での干渉光の山と谷の状況確認を行い、浸漬前の光透過領域の膜厚検出を以下のような基準で評価した。その後、前記浸漬後の光透過領域を設置し、同様の測定を行った。浸漬前の結果と比較し、 $H_2O_2$ 水溶液浸漬前後での膜厚検出変化を以下のような基準で検出評価した。

#### 浸漬前評価

- ○:再現性良く膜厚が測定されている。
- ×:再現性が悪く、検出精度が不十分である。

## 浸漬前後評価

- ○:浸漬前後で再現性よく膜厚が測定されている。
- ×:浸漬前後で再現性が悪く、H2O2水溶液浸漬により膜厚検出精度が低下した。

#### [0108]

# (研磨特性の評価)

研磨装置としてSPP600S(岡本工作機械社製)を用い、作製した研磨パッドを用いて、研磨特性の評価を行った。研磨レートは、8インチのシリコンウエハ上にCuを1500Åの厚さでスパッタし、さらにその上にCuメッキを2 $\mu$ m製膜したものを約1 $\mu$ m研磨して、このときの時間から算出した。Cu膜の膜厚測定には、シート抵抗測定装置(ナプソン社製、NC-80)を用いた。研磨条件としては、酸性スラリーとしてCHS3000EM(芝浦メカトロニクス社製)を研磨中に流量200m1/minにて添加した。研磨荷重としては300g/cm2、研磨定盤回転数60rpm、ウエハ回転数63rpmとした。面内均一性の評価は、上記のように研磨を行ったウエハの面内膜厚を28点測定し、下記式により面内均一性を求めた。面内均一性は値が小さいほど均一性が優れている。

面内均一性(%)={(最大膜厚-最小膜厚)/(最大膜厚+最小膜厚)}×100

## 〔光透過領域の作製〕

#### 製造例1

アジピン酸とヘキサンジオールとエチレングリコールからなるポリエステルポリオール(数平均分子量2050)128重量部、及び1,4ーブタンジオール30重量部を混合し、70℃に温調した。この混合液に、予め70℃に温調した4,4'ージフェニルメタンジイソシアネート100重量部を加え、約1分間撹拌した。そして、100℃に保温した容器中に該混合液を流し込み、100℃で8時間ポストキュアを行ってポリウレタン樹脂を作製した。作製したポリウレタン樹脂を用い、インジェクション成型にて光透過領域(縦57mm、横19mm、厚さ1.25mm)を作製した。

## [0109]

## 製造例 2

製造例 1 において、アジピン酸とヘキサンジオールとエチレングリコールからなるポリエステルポリオール(数平均分子量 1 7 2 0 ) 8 9 重量部、及び 1 , 4 - ブタンジオール 3 1 重量部に変更した以外は製造例 1 と同様の方法により光透過領域(縦 5 7 mm、横 1 9 mm、厚さ 1 . 2 5 mm)を作製した。

#### [0110]

#### 製造例3

製造例 1 において、ポリエステルポリオールの代わりにポリテトラメチレングリコール(数平均分子量 890) 75 重量部を用い、1, 4 ーブタンジオールの添加量を 28 重量部に変更した以外は製造例 1 と同様の方法により光透過領域(縦 57 mm、横 19 mm、厚さ 1. 25 mm)を作製した。

## [0111]

#### 製造例 4

製造例 1 において、ポリエステルポリオールの代わりにポリカプロラクトンポリオール (数平均分子量 2 0 0 0 ) 1 2 0 重量部、及び 1 , 4 - ブタンジオール 3 1 重量部に変更した以外は製造例 1 と同様の方法により光透過領域(縦 5 7 m m 、 横 1 9 m m 、 厚 5 1 . 2 5 m m )を作製した。

#### [0112]

## 製造例 5

反応容器にトルエンジイソシアネート(2,4一体/2,6一体=80/20の混合物)14790重量部、4,4'ージシクロヘキシルメタンジイソシアネート3930重量部、ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量:1006、分子量分布:1.7)25150重量部、ジエチレングリコール2756重量部を入れ、80℃で120分間、加熱撹拌し、イソシアネート末端プレポリマー(イソシアネート当量:2.1meg/g)を得た。このプレポリマー100重量部を減圧タンクに計量し、減圧(約10Torr)によりプレポリマー中に残存している気体を脱泡させた。脱泡した上記プレポリマーに、予め120℃で溶融させておいた4,4'ーメチレンビス(oークロロアニリン)29重量部を添加し、自転公転式ミキサー(シンキー社製)を用いて、回転数800rpmで約3分間撹拌した。そして該混合物を型に流し込み、110℃のオーブン中で9時間ポストキュアを行い、ポリウレタン樹脂シートを得た。その後、該ポリウレタン樹脂シートの両面をバフ研磨し、光透過領域(縦57mm、横19mm、厚さ1.25mm)を作製した

# [0113]

#### 製造例 6

#### [0114]

#### 製造例 7

製造例 5 において、4, 4, 4, - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートの代わりに、4, 4, - ジイソシアネートジフェニルエーテル 3 7 7 8 重量部に変更した以外は製造例 5 と同様の方法により光透過領域(縦 5 7 m m、横 1 9 m m、厚 2 5 m m)を作製した。

# [0115]

[研磨領域の作製]

トルエンジイソシアネート(2,4-体/2,6-体=80/20の混合物)1479 0重量部、4,4'ージシクロヘキシルメタンジイソシアネート3930重量部、ポリテ トラメチレングリコール(数平均分子量:1006、分子量分布:1.7)25150重 量部、及びジエチレングリコール2756重量部を混合し、80℃で120分間、加熱撹 拌してイソシアネート末端プレポリマー(イソシアネート当量:2. 1 m e q / g)を得 た。反応容器内に、フィルタリングした前記プレポリマー100重量部、及びフィルタリ ングしたシリコーン系ノニオン界面活性剤(東レ・ダウシリコーン社製、SH192)3 重量部を混合し、温度を80℃に調整した。撹拌翼を用いて、回転数900rpmで反応 系内に気泡を取り込むように約4分間激しく撹拌を行った。そこへ予め120℃で溶融し 、フィルタリングした4, 4'ーメチレンビス (o-クロロアニリン) (イハラケミカル 社製、イハラキュアミンMT) 26重量部を添加した。約1分間撹拌を続け、その後パン 型のオープンモールドへ反応溶液を流し込んだ。この反応溶液の流動性がなくなった時点 でオーブン内に入れ、110℃で6時間ポストキュアを行いポリウレタン樹脂発泡体ブロ ックを得た。このポリウレタン樹脂発泡体ブロックをバンドソータイプのスライサー(フ ェッケン社製)を用いてスライスし、ポリウレタン樹脂発泡体シートを得た。次にこのシ ートをバフ機(アミテック社製)を使用して、所定の厚さに表面バフをし、厚み精度を整 えたシートとした(シート厚み: 1.27mm)。このバフ処理をしたシートを所定の直 径(61 cm)に打ち抜き、溝加工機(東邦鋼機社製)を用いて表面に溝幅0.25 mm 、溝ピッチ1.50mm、溝深さ0.40mmの同心円状の溝加工を行った。このシート の溝加工面と反対側の面にラミ機を使用して、両面テープ(積水化学工業社製、ダブルタ ックテープ)を貼り、その後、この溝加工したシートの所定位置に光透過領域をはめ込む ための穴(厚み1.27mm、57.5mm×19.5mm)を打ち抜いて両面テープ付 き研磨領域を作製した。作製した研磨領域の各物性は、平均気泡径 4 5 μ m、比重 0. 8 6 g/cm<sup>3</sup>、アスカーD硬度53度、圧縮率1.0%、圧縮回復率65.0%、貯蔵弾 性率 2 7 5 M P a であった。

#### [0116]

[研磨パッドの作製]

#### 実施例1

表面をバフがけし、コロナ処理したポリエチレンフォーム(東レ社製、トーレペフ、厚さ:0.8 mm)からなるクッション層を前記作製した両面テープ付き研磨領域の粘着面に、ラミ機を用いて貼り合わせた。さらにクッション層表面に両面テープを貼り合わせた。その後、研磨領域の光透過領域をはめ込むために打ち抜いた穴部分のうち、51 mm×13 mmの大きさでクッション層を打ち抜き、穴を貫通させた。その後、製造例1で作製した光透過領域をはめ込み、研磨パッドを作製した。作製した研磨パッドの研磨特性等を表1に示す。

#### [0117]

#### 実施例2

製造例2で作製した光透過領域を用い、実施例1と同様の方法により研磨パッドを作製した。作製した研磨パッドの研磨特性等を表1に示す。

#### [0118]

#### 実施例3

製造例3で作製した光透過領域を用い、実施例1と同様の方法により研磨パッドを作製した。作製した研磨パッドの研磨特性等を表1に示す。

# [0119]

実施例4

製造例4で作製した光透過領域を用い、実施例1と同様の方法により研磨パッドを作製した。作製した研磨パッドの研磨特性等を表1に示す。

# [0120]

参考例1

製造例5で作製した光透過領域を用い、実施例1と同様の方法により研磨パッドを作製した。作製した研磨パッドの研磨特性等を表1に示す。

#### $[0\ 1\ 2\ 1\ ]$

比較例1

製造例6で作製した光透過領域を用い、実施例1と同様の方法により研磨パッドを作製した。作製した研磨パッドの研磨特性等を表1に示す。

# [0122]

比較例2

製造例7で作製した光透過領域を用い、実施例1と同様の方法により研磨パッドを作製した。作製した研磨パッドの研磨特性等を表1に示す。

[0123]

# 【表1】

		宇施伽1	宇施例2	実施例3	実施例4	参考例1	比較例1	比較例2
	700nm	94.2	94.1	93.2	93.4	93.6	95.1	40.2
湯清前の	600nm	95.0	94.8	94.0	94.1	93.1	95.3	37.1
<b>光液调率(%)</b>	500nm	94.9	94.8	93.7	93.5	89.2	94.8	29.9
	400nm	83.1	75.9	51.4	71.2	27.3	85.1	9.8
		,		3	L	1 00	4 H O	0.00
	700nm	90.6	92.3	92.2	92.5	97.5	85.	38.9
浸漬後の	600nm	91.4	93.0	92.2	93.1	92.4	84.5	36.2
光透過率(%)	500nm	92.4	93.4	91.9	92.3	88.1	82.7	28.9
	400nm	9.08	67.9	42.4	69.4	23.3	72.0	6.7
	700nm	3.6	1.8	1.0	0.9	1.1	10.0	1.3
	600nm	3.6	1.8	1.8	1.0	0.7	10.8	6.0
∇T(%)	500nm	2.5	1.4	1.8	1.2	1.1	12.1	1.0
	400nm	2.5	8.0	9.0	1.8	4.0	13.1	3.1
400~700nmにおける 最大光透過率(%)	<b>5113</b>	95.1	94.8	94.5	94.1	93.1	95.4	40.2
400~700nmにおける	<b>\$148</b>	83.1	75.9	51.4	71.2	27.3	85.1	8.6
最小光透過率(%)		5					!	
光透過率の変化率(%	≅(%)	12.6	19.9	45.6	24.3	70.7	10.8	9.6/
	7 7 7	(	(			<	C	>
	泛滇肌	0			)			: (
一条子会工学官へ	浸漬前後	0	0	0	0	0	×	Э
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	浸漬前	0	0	0	0	0	0	×
 	浸漬前後	0	0	0	0	0	×	0
研磨速度(A/min	i.)	3300	3250	3300	3200	3300	3300	3250
面内均一性(%)		10	8	6	6	8	6	10

表1から、 $\Delta$  Tが10%以内である場合(実施例1 $\sim$ 4、参考例1)には、酸性スラリーを用いて研磨を行っても長期にわたり高精度の光学的終点検知を維持し続けることができる。 $\Delta$  Tが10%を超える場合(比較例1)には、酸性スラリーを用いて研磨を行った際に高精度の光学的終点検知を長期にわたり維持し続けることができない。波長500 $\sim$ 700nmの全領域における光透過率が80%未満の場合(比較例2)には、膜厚検出精度が不十分である。

# 【図面の簡単な説明】

# [0124]

- 【図1】CMP研磨で使用する従来の研磨装置の一例を示す概略構成図
- 【図2】本発明の研磨パッドの一例を示す概略断面図
- 【図3】本発明の研磨パッドの他の一例を示す概略断面図
- 【図4】本発明の研磨パッドの他の一例を示す概略断面図
- 【図5】本発明の研磨パッドの他の一例を示す概略断面図

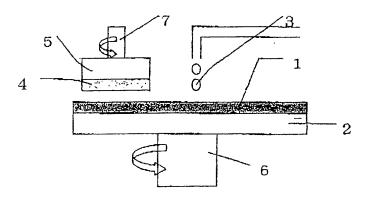
【図6】本発明の終点検出装置を有するCMP研磨装置の一例を示す概略構成図

# 【符号の説明】

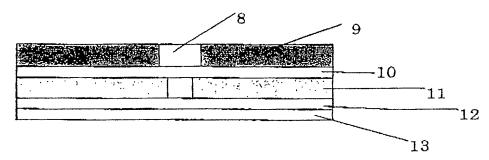
[0125]

- 1:研磨パッド
- 2:定盤
- 3:研磨剤 (スラリー)
- 4:被研磨対象物(ウエハ)
- 5:被研磨対象物(ウエハ)支持台(ポリシングヘッド)
- 6、7:回転軸
- 8:光透過領域
- 9:研磨領域
- 10、12:両面テープ
- 11:クッション層
- 13:離型紙 (フィルム)
- 14:開口部を塞ぐ部材
- 15:レーザー干渉計
- 16:レーザービーム

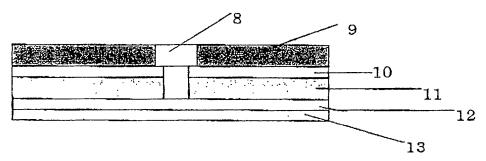
# 【書類名】図面【図1】



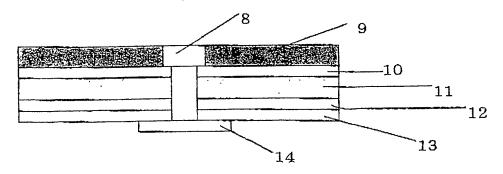
【図2】



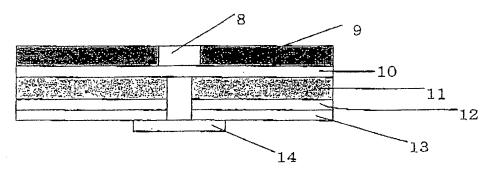
【図3】



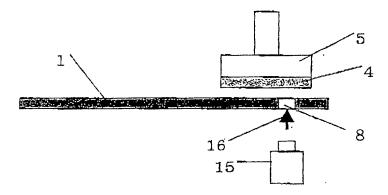
【図4】







【図6】





【要約】

【課題】 酸性スラリーを用いて研磨を行う場合でも、使用開始から使用終了時までの長期にわたり高精度の光学的終点検知を維持し続けることができる研磨パッド、及び該研磨パッドを用いた半導体デバイスの製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 ケミカルメカニカルポリッシングに用いられ、研磨領域および光透過領域を有する研磨パッドであって、前記光透過領域は、厚さが $0.5\sim4$  mmであり、かつ波長 $500\sim700$  nmの全領域における光透過率が80%以上であり、さらにpH4のH $2O_2$ 水溶液に24時間浸漬した後の測定波長 $\lambda$ における光透過率 $T_1$ (%)と、浸漬前の測定波長 $\lambda$ における光透過率 $T_0$ (%)との差である $\Delta T$ ( $\Delta T = T_0 - T_1$ )(%)が、測定波長 $400\sim700$  nmの全範囲内で10(%)以内であることを特徴とする研磨パッド。

【選択図】 図6

# 認定 · 付加情報

特許出願の番号 特願2004-069498

受付番号 50400404684

書類名 特許願

担当官 小菅 博 2 1 4 3

作成日 平成16年 3月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月11日

【書類名】

【提出日】

【あて先】

【事件の表示】

【出願番号】

【承継人】

【識別番号】

【住所又は居所】

【氏名又は名称】

【代表者】 【電話番号】

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

【納付金額】

出願人名義変更届

平成16年 9月15日

特許庁長官殿

特願2004-69498

000003148

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

東洋ゴム工業株式会社

片岡 善雄

072-622-6891

011246

4,200円

特願2004-069498

出願人履歴情報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所 氏 名 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

東洋紡績株式会社

特願2004-069498

出願人履歴情報

識別番号

[000003148]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所 名

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

東洋ゴム工業株式会社